

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc971 U.S. PRO
09/994729
11/26/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月13日

#2

出願番号
Application Number:

特願2000-379247

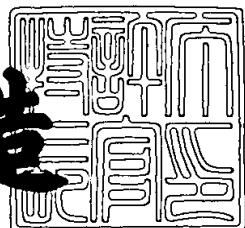
出願人
Applicant(s):

ブリヂストンスポーツ株式会社

2001年5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 12695

【提出日】 平成12年12月13日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 A63B 37/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 竹末 優也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 市川 八州史

【特許出願人】

【識別番号】 592014104

【氏名又は名称】 ブリヂストンスポーツ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

特2000-379247

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール用材料及びゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、

(b) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物

との配合比が0:100~30:70になるように配合したベース樹脂100質量部に対して、

(c) 分子量が280~1500の脂肪酸及び／又はその誘導体

5~80質量部と、

(d) 上記ベース樹脂及び(c)成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物 0.1~10質量部

とを必須成分として配合してなる混合物であることを特徴とするゴルフボール用材料。

【請求項2】 混合物の成形物のショアD硬度が30~60である請求項1記載のゴルフボール用材料。

【請求項3】 混合物のメルトイインデックスが、0.5~20dg/minである請求項1又は2記載のゴルフボール用材料。

【請求項4】 ベース樹脂中のランダム共重合体の金属イオン中和物が、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂を含む請求項1~3のいずれか1項に記載のゴルフボール用材料。

【請求項5】 ベース樹脂のランダム共重合体の総量とランダム共重合体の金属イオン中和物の総量との配合比が0:100~60:40である請求項1~4のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

【請求項6】 (c) 成分が、ステアリン酸、ベヘニン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求項1

～5のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

【請求項7】 (d) 成分が、水酸化カルシウムである請求項1～6のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載のゴルフボール用材料の成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱安定性、流動性、成形性が良好で、反発性に優れる高性能のゴルフボールを得ることができるゴルフボール用材料及び該ゴルフボール用材料の成形物を構成要素とするゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年より、ゴルフボールのカバー材にはアイオノマー樹脂が広く用いられている。アイオノマー樹脂は、エチレン等のオレフィンと、アクリル酸、メタクリル酸あるいはマレイン酸のような不飽和カルボン酸からなるイオン性共重合体の酸性基を、部分的にナトリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム等の金属イオンで中和したもので、耐久性、反発性、耐擦過傷性などの面で優れた性質を有している。

【0003】

現在、アイオノマー樹脂はゴルフボールカバー材のベース樹脂の主流であるが、ユーザーからは高反発性を有し飛行特性に優れたゴルフボールが常に求められているため、様々な改良が行われている。

【0004】

例えば、アイオノマーカバー材の反発性、コスト性を改善するために、アイオノマー樹脂に多量の金属せっけんを添加したカバー材(USP5312857, USP5306760, WO98/46671)に関する提案等が挙げられる。

【0005】

しかしながら、これらカバー材は、金属せっけんが射出成形時に分解・気化し

て多量の脂肪酸ガスを発生させるため、成形不良を起こし易い上、発生したガスが成形物の表面に付着して塗装性を著しく低下させる。また、これらカバー材は、金属せっけん未配合の同硬度のアイオノマーカバーと比較して反発性能に大差はなく、せいぜい同程度が若干の金属せっけん配合による効果が認められる程度で、著しく反発性を向上させるものではない。しかも、金属せっけんの種類によっては、成形性、反発性を著しく損なわせる可能性があり、実用レベルからは程遠いものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱安定性、流動性、成形性が良好で、反発性に優れたゴルフボールを得ることができるゴルフボール用材料及び該ゴルフボール用材料にて形成された成形物を構成要素とするゴルフボールを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明は、上記目的を達成するため銳意検討を行った結果、(a) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、(b) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物との配合比が0:100~30:70になるように配合したベース樹脂100質量部に対して、(c) 分子量が280~1500の脂肪酸及び／又はその誘導体5~80質量部と、(d) 上記ベース樹脂及び(c) 成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物0.1~10質量部とを必須成分として配合してなる混合物が、意外にも熱安定性、流動性、成形性が良好で、反発性の高い成形物が得られるものであることを知見した。

【0008】

また、本発明者は更に検討を行ったところ、上記ゴルフボール用材料の成形物を構成要素（ワンピースゴルフボール、ソリッドコア、ソリッドセンター、カバ

一等のボール構成要素のいずれであってもよい。以下、同じ)として具備してなるゴルフボールを得ることにより、著しい反発性の向上が図れ、優れた初速性能が付与されたものであることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】

従って、本発明は、下記のゴルフボール用材料及びゴルフボールを提供することを目的とする。

〔請求項1〕 (a) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、(b) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物との配合比が0:100~30:70になるように配合したベース樹脂100質量部に対して、(c) 分子量が280~1500の脂肪酸及び／又はその誘導体5~80質量部と、(d) 上記ベース樹脂及び(c) 成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物0.1~10質量部とを必須成分として配合してなる混合物であることを特徴とするゴルフボール用材料。

〔請求項2〕 混合物の成形物のショアD硬度が30~60である請求項1記載のゴルフボール用材料。

〔請求項3〕 混合物のメルトイインデックスが、0.5~20 dg/minである請求項1又は2記載のゴルフボール用材料。

〔請求項4〕 ベース樹脂中のランダム共重合体の金属イオン中和物が、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂を含む請求項1~3のいずれか1項に記載のゴルフボール用材料。

〔請求項5〕 ベース樹脂のランダム共重合体の総量とランダム共重合体の金属イオン中和物の総量との配合比が0:100~60:40である請求項1~4のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

〔請求項6〕 (c) 成分が、ステアリン酸、ベヘニン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求項1~5のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

〔請求項7〕 (d) 成分が、水酸化カルシウムである請求項1～6のいずれか1項記載のゴルフボール用材料。

〔請求項8〕 請求項1～7のいずれか1項に記載のゴルフボール用材料の成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【0010】

以下、本発明につき更に詳しく説明すると、まず、本発明のゴルフボール用材料は、(a) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、(b) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物とを特定量配合したものをベース樹脂とすることを要件とする。

【0011】

ここで、上記ベース樹脂中のオレフィンは、通常炭素数2以上、上限として8以下、特に6以下のものが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等が挙げられ、特にエチレンであることが好ましい。

【0012】

また、不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、特にアクリル酸、メタクリル酸であることが好ましい。

【0013】

更に、不飽和カルボン酸エステルとしては、上述した不飽和カルボン酸の低級アルキルエステルが好適で、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等を挙げることができ、特にアクリル酸ブチル(n-アクリル酸ブチル、i-アクリル酸ブチル)であることが好ましい。

【0014】

本発明の(a)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び(b)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体(以下、これらを総称してランダム共重合体という)は、それぞれ、上述した材料を調整し、公知の方法によりランダム共重合させて得ることができる。

【0015】

上記本発明のランダム共重合体は、不飽和カルボン酸の含量(酸含量)が調整されたものであることが推奨される。ここで、(a)成分のランダム共重合体に含まれる不飽和カルボン酸の含量(酸含量)は、通常4質量%(重量%と同義、以下同じ)以上、好ましくは6質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、上限としては30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは18質量%以下、更に好ましくは15質量%以下であることが推奨される。同様に(b)成分のランダム共重合体に含まれる不飽和カルボン酸の含量(酸含量)は、通常4質量%以上、好ましくは6質量%以上、より好ましくは8質量%以上、上限としては15質量%以下、好ましくは12質量%以下、より好ましくは10質量%以下であることが推奨される。(a)成分、(b)成分のいずれのランダム共重合体も酸含量が少なすぎると反発性が低下する可能性があり、多すぎると加工性が低下する可能性がある。

【0016】

本発明の(a)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物及び(b)成分のオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物(以下、これらを総称してランダム共重合体の金属イオン中和物という)は、上記ランダム共重合体中の酸基を部分的に金属イオンで中和することによって得ることができる。

【0017】

ここで、酸基を中和する金属イオンとしては、例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{++} 、 Cu^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Pb^{++} 等が挙げられるが、好ましくは Na^+ 、 Li^+ 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} が好適に用いられ、更に好ましくは Zn^{++} であることが推奨される。

【0018】

本発明のランダム共重合体の金属イオン中和物を得るには、上記ランダム共重合体に対して、上記金属イオンで中和すればよく、例えば、上記金属イオンのギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物、水酸化物及びアルコキシド等の化合物を使用して中和する方法を採用することができる。これら金属イオンのランダム共重合体に対する中和度は特に限定されるものではない。

【0019】

本発明の(a)成分及び(b)成分のランダム共重合体の金属イオン中和物としては、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂の使用が好ましく、混合物のメルトインデックスを著しく増加させ、成形性をより改良することができる。

【0020】

本発明のベース樹脂としては、市販品を使用してもよく、例えば、(a)成分のランダム共重合体として、ニュクレル1560、同1214、同1035(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、ESCOR5200、同5100、同5000(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等を、(b)成分のランダム共重合体として、例えば、ニュクレルAN4311、同AN4318(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、ESCOR ATX325、同ATX320、同ATX310(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等が挙げられる。

【0021】

また(a)成分のランダム共重合体の金属イオン中和物として、例えば、ハイミラン1554、同1557、同1601、同1605、同1706、同AM7311(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン7930(米国デュポン社製)、アイオテック3110、同4200(EXXONMOBIL CHEMICAL社製)等、(b)成分のランダム共重合体の金属イオン中和物として、例えば、ハイミラン1855、同1856、同AM7316(いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)、サーリン6320、同8320、同9320、同8120(いずれも米国デュポン社製)、アイオテック7510、同7520(いずれもEXXONMOBIL CHEMICAL社製)等を挙げること

ができる。特に、ランダム共重合体の金属イオン中和物として好適な亜鉛中和型アイオノマー樹脂としては、ハイミランAM7316、同1706、同1855、サーリン9320等を挙げることができる。

【0022】

本発明のベース樹脂の調製に際しては、(a)成分と(b)成分との配合比を0:100~30:70、好ましくは0:100~20:80、より好ましくは0:100~10:90、更に好ましくは0:100にする必要で、このようにベース樹脂の配合比を調整することにより、打撃時のフィーリングを向上させることができる。

【0023】

また、本発明のベース樹脂は、上記調製に加えて更に(a)成分及び(b)成分中のランダム共重合体と(a)成分及び(b)成分中のランダム共重合体の金属イオン中和物との配合比を調整することにより、成形性をより良好にすることができる、通常0:100~60:40、好ましくは0:100~40:60、より好ましくは0:100~20:80、更に好ましくは0:100であることが推奨される。ベース樹脂中のランダム共重合体の配合量が多すぎると、ミキシング時の成形性が低下する可能性がある。

【0024】

次に、本発明の(c)成分は、分子量280以上1500以下の脂肪酸又はその誘導体であり、上記ベース樹脂と比較して分子量が極めて小さく、混合物の溶融粘度を適度に調整し、特に流動性の著しい向上に寄与する成分である。本発明の(c)成分は、比較的高含量の酸基(誘導体)を含むため、反発性の過度の損失を抑えることができる。

【0025】

本発明の(c)成分の脂肪酸又はその誘導体の分子量は、280以上、好ましくは300以上、より好ましくは330以上、更に好ましくは360以上、上限としては1500以下、好ましくは1000以下、より好ましくは600以下、更に好ましくは500以下であることが必要である。分子量が少なすぎる場合、耐熱性が改良できず、多すぎる場合、流動性改善効果が少なすぎる。

【0026】

本発明の(c)成分の脂肪酸又はその脂肪酸誘導体は、アルキル基中に二重結合又は三重結合を含む不飽和脂肪酸(誘導体)であっても、アルキル基中の結合が単結合のみで構成される飽和脂肪酸(誘導体)であってもよいが、いずれの場合も1分子中の炭素数が、通常18以上、好ましくは20以上、より好ましくは22以上、更に好ましくは24以上、上限として80以下、好ましくは60以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下であることが推奨される。炭素数が少なすぎると、耐熱性の改善が達成できない上、酸基の含有量が多すぎて、ベース樹脂に含まれる酸基との相互作用により流動性の改善の効果が少なくなる場合がある。一方、炭素数が多すぎると、分子量が大きくなるために、流動性改質の効果が少ない場合がある。

【0027】

ここで、(c)成分の脂肪酸として、具体的には、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、リグノセリン酸などが挙げられ、好ましくは、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、更に好ましくはベヘニン酸を挙げることができる。

【0028】

また、上記(c)成分の脂肪酸誘導体は、上述した脂肪酸の酸基に含まれるプロトンを金属イオンにより置換した金属せっけんを例示できる。この場合、金属イオンとしては、例えば、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Zn^{++} 、 Mn^{++} 、 Al^{+++} 、 Ni^{++} 、 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 、 Cu^{++} 、 Sn^{++} 、 Pb^{++} 、 Co^{++} 等が挙げられ、特に Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Zn^{++} が好ましい。

【0029】

(c)成分の脂肪酸誘導体として、具体的には、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、

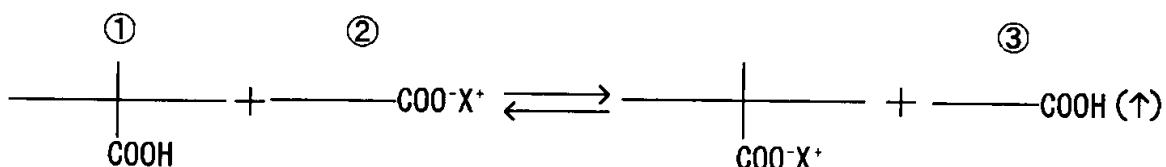
リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛等が挙げられ、特にステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、アラキジン酸マグネシウム、アラキジン酸カルシウム、アラキジン酸亜鉛、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、リグノセリン酸マグネシウム、リグノセリン酸カルシウム、リグノセリン酸亜鉛を好適に使用することができる。

【0030】

本発明においては、上記必須成分のベース樹脂と(c)成分とを合わせたものとして、公知の金属せっけん変性アイオノマー(USP 5312857, USP 5306760, WO 98/46671公報等)を使用することもできる。

【0031】

本発明において、(d)成分は、上記ベース樹脂及び(c)成分中の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物であり、本発明において不可欠な成分である。即ち、金属せっけん変性アイオノマー樹脂(例えば、上記特許公報に記載された金属せっけん変性アイオノマー樹脂のみ)を単独で使用した場合には、加熱混合時に金属せっけんとアイオノマー樹脂に含まれる未中和の酸基との交換反応により多量の脂肪酸を発生させ、発生した脂肪酸が熱的安定性が低く成形時に容易に気化するため、成形不良の原因をもたらし、更に成形物の表面に付着して、塗膜密着性を著しく低下させるという問題を起こす。



①アイオノマー樹脂に含まれる未中和の酸基

②金属せっけん

③脂肪酸

X 金属陽イオン

【0032】

本発明は、このような問題を解決すべく、(d)成分として、上記ベース樹脂及び(c)成分中に含まれる酸基を中和する塩基性無機金属化合物を必須成分と

して配合し、これら各成分の相乗効果により飛躍的に反発性が改良されたゴルフボール用材料を得るものである。即ち、(d) 成分を必須成分として配合することにより、上記ベース樹脂と(c) 成分中の酸基が適度に中和されるだけでなく、これら必須成分による相乗効果で、混合物の熱安定性を高め、良好な成形性を付与でき、反発性が向上するという際立って優れた特性を得ることができるものである。

【0033】

ここで、本発明の(d) 成分の塩基性無機金属化合物としては、特にベース樹脂との反応性が高く、反応副生成物に有機酸を含まず、熱安定性を損なうことなく、混合物の中和度を上げることができるものの配合が推奨される。

【0034】

上記(d) 成分の塩基性無機金属化合物中の金属イオンとしては、例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Zn^{++} 、 Al^{+++} 、 Ni^{++} 、 Fe^{++} 、 Fe^{++} 、 Cu^{++} 、 Mn^{++} 、 Sn^{++} 、 Pb^{++} 、 Co^{++} 等を挙げることができる。塩基性無機金属化合物としては、これら金属イオンを含む公知の塩基性無機充填剤を使用することができ、具体的には、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられるが、特に水酸化物、または一酸化物であることが推奨され、より好ましくはベース樹脂との反応性の高い水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、更に好ましくは水酸化カルシウムであることが推奨される。

【0035】

本発明のゴルフボール用材料は、上述したように(a) 成分及び(b) 成分の配合量が調製された所定量のベース樹脂に、(c) 成分と(d) 成分とを所定量配合してなるもので、熱安定性、成形性、反発性の飛躍的な向上が図られるものである。ここで、ベース樹脂100質量部に対し、(c) 成分の配合量は、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは18質量部以上、上限として80質量部以下、好ましくは40質量部以下、より好ましくは25質量部以下、更に好ましくは22質量部以下、(d) 成

分の配合量は、0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上、上限としては10質量部以下、好ましくは8質量部以下、より好ましくは6質量部以下、更に好ましくは5質量部以下にする必要がある。(c)成分の配合量が少なすぎると溶融粘度が低くなり加工性が低下し、多すぎると耐久性が低下する。また(d)成分の配合量が少なすぎると、熱安定性、反発性の向上が見られず、多すぎると、過剰の塩基性無機金属化合物によりゴルフボール用材料の耐熱性がかえって低下する。

【0036】

本発明のゴルフボール用材料は、上述したベース樹脂、(c)成分、(d)成分を所定量配合してなるものであるが、混合物中の酸基の60モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上が中和されていることが推奨され、高中和化により上述したベース樹脂と脂肪酸(誘導体)のみを使用した場合に問題となる交換反応をより確実に抑制し、脂肪酸の発生を防ぐことができ、熱的な安定性を著しく増大させることができ、成形性が良好で、従来のアイオノマー樹脂と比較して反発性の著しく増大した成形物が得られる材料をより確実に得ることができる。

【0037】

ここで、上記本発明の材料の中和度とは、ベース樹脂と(c)成分の脂肪酸(誘導体)の混合物中に含まれる酸基の中和度であり、ベース樹脂としてアイオノマー樹脂を使用した場合におけるアイオノマー樹脂のみの中和度とは異なる。本発明の混合物と同中和度のアイオノマー樹脂とを比較した場合、本発明の混合物は、著しく多くの金属イオンを含むため、反発性の向上に寄与するイオン架橋をより高密度化させることにより、優れた反発性の向上が図れるものである。

【0038】

本発明の混合物の中和化は、高中和度化と流動性をより確実に両立するために、上記混合物の酸基が遷移金属イオンと、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属イオンとで行われていることが推奨される。遷移金属イオンによる中和がアルカリ(土類)金属イオンと比較してイオン凝集力が弱いため、混合物中の酸基の中和をイオンを調整して行うことにより、流動性の著しい改良を図ることがで

きる。

【0039】

本発明において、上記遷移金属イオンと、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属イオンとのモル比は、通常10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、より好ましくは30:70~70:30、更に好ましくは40:60~60:40であることが推奨される。遷移金属イオンのモル比が少なすぎると、流動性を改善する効果が十分に得られない可能性があり、遷移金属イオンのモル比が高すぎると、反発性が低下する可能性がある。

【0040】

上記金属イオンは、遷移金属イオンとして、亜鉛イオン等、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとして、ナトリウムイオン、リチウムイオン及びマグネシウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオン等を挙げられるが、特に制限されるものではない。

【0041】

本発明において、遷移金属イオンとアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンとで上記所望量の酸基が中和された混合物を得るには、例えば、遷移金属イオン（亜鉛イオン）により中和する方法を採用することができ、具体的には、上記脂肪酸誘導体に亜鉛せっけんを用いる方法、ベース樹脂として（a）成分と（b）成分とを配合する際に亜鉛イオン中和物（例えば、亜鉛イオン中和型アイオノマー樹脂）を使用する方法、（d）成分の塩基性無機金属化合物に亜鉛酸化物等の亜鉛化合物を用いる方法などを挙げることができる。

【0042】

本発明のゴルフボール用材料を得るには、上記必須成分を配合した混合物を得ればよいが、更に必要に応じて種々の添加剤を配合することができ、例えば、カバー材として調整する場合、上記混合物に、更に、顔料、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを加えることができる。これら添加剤を配合する場合、その配合量は、本発明の必須成分（ベース樹脂、（c）成分、（d）成分）の配合量の総和100質量部に対し、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、上限として10質量部以

下、より好ましくは6質量部以下、更に好ましくは4質量部以下になるように配合することができる。

【0043】

また、本発明の材料中には、更に、打撃時のフィーリングを改善するために、上記必須成分に加え、種々のアイオノマー樹脂以外の熱可塑性エラストマーを配合することができ、このような非アイオノマー熱可塑性エラストマーとして、例えば、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等が挙げられ、特にオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーを好適に挙げることができる。このようなアイオノマー樹脂以外の熱可塑性エラストマーを添加する場合、その配合量は本発明の必須成分（ベース樹脂、（c）成分、（d）成分）の配合量の総和100質量部に対し、通常1質量部以上、好ましくは2質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは4質量部以上、上限として100質量部以下、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは20質量部以下であることが推奨される。

【0044】

本発明のゴルフボール用材料は、公知の製法で得ることができ、加熱混合条件として、例えば、加熱温度150～250℃、混合機として、例えば、混練型二軸押出機、バンパリー、ニーダー等のインターナルミキサーなどを用いて混練することができる。この場合、配合方法に特に制限はなく、本発明の上記必須成分と共に配合して同時に加熱混合する方法、上記必須成分を予め加熱混合をした後、任意の添加剤を加えて更に加熱混合する方法等を採用できる。

【0045】

本発明のゴルフボール用材料は、混合物の流動性として、JIS-K7210試験温度190℃、試験荷重21.18N(2.16kgf)に従って測定したときのメルトフローレート(MFR)が、通常0.5dg/min以上、好ましくは1dg/min以上、より好ましくは1.5dg/min以上、更に好ましくは2dg/min以上であり、上限として20dg/min以下、好ましくは10dg/min以下、より好ましくは5dg/min以下、更に好ましくは3

$d g / m i n$ 以下に調整されることが推奨される。メルトイインデックスが大きすぎる場合、あるいは小さすぎる場合、加工性が著しく低下する可能性がある。

【0046】

また、本発明のゴルフボール用材料は、赤外吸収測定において、通常検出される $1690 \sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ のカルボニル伸縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度に対する $1530 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ のカルボキシラートアニオン伸縮振動に帰属する吸収ピークにおける相対吸光度（カルボキシラートアニオン伸縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度／カルボニル伸縮振動に帰属する吸収ピークの吸光度）が特定されたものであることが好ましい。

【0047】

ここで、カルボキシラートアニオン伸縮振動は、プロトンを解離したカルボキシル基（金属イオンにより中和されたカルボキシル基）をカルボニル伸縮振動は未解離のカルボキシル基の振動をそれぞれ示すが、それぞれのピークの強度比は中和度に依存する。一般的に用いられる中和度が約 50 モル% のアイオノマー樹脂の場合、それぞれのピークの吸光度比は、約 1 : 1 である。

【0048】

本発明のゴルフボール用材料の熱安定性、成形性、反発性を改良するために、カルボキシラートアニオン伸縮振動に帰属するピークの吸光度が、カルボニル伸縮振動によるピークの吸光度の少なくとも 1.3 倍以上であることが推奨され、好ましくは 1.5 倍以上、より好ましくは 2 倍以上、更に好ましくはカルボニル伸縮振動に帰属するピークが存在しないものであることが推奨される。

【0049】

また、本発明のゴルフボール用材料は、熱安定性を熱重量測定により測定することができるが、熱重量測定において、25°C における質量を基準とした 250°C における減量率が、通常 2 質量% 以下、好ましくは 1.5 質量% 以下、より好ましくは 1 質量% 以下であることが推奨される。

【0050】

本発明のゴルフボール用材料は、成形物のショア D 硬度が、通常 30 以上、好ましくは 40 以上、より好ましくは 45 以上、更に好ましくは 50 以上、上限と

して60以下、好ましくは58以下、より好ましくは56以下、更に好ましくは54以下である。ショアD硬度が高すぎると、打撃時のフィーリングが著しく低下する可能性があり、低すぎると、反発性が低下する可能性がある。

【0051】

また、本発明のゴルフボール用材料の比重は、特に制限されるものではないが、通常0.9以上、好ましくは0.92以上、より好ましくは0.94以上、上限として1.2以下、好ましくは1.1以下、更に好ましくは1.05以下であることが推奨される。

【0052】

本発明のゴルフボールは、上記本発明のゴルフボール用材料を使用して形成された成形物を構成要素とするゴルフボールであり、上記ゴルフボール用材料にて形成される層は、ゴルフボールの一部又は全部のいずれであってもよく、例えば、糸巻きゴルフボール（カバーが単層又は2層以上の多層構造のいずれも含む）、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール、カバーが3層以上のマルチピースゴルフボール等を挙げることができるが、本発明のゴルフボール用材料による成形物を構成要素とするものであればいずれものであってもよい。

【0053】

従って、本発明のゴルフボールを得るには、上記本発明のゴルフボール用材料として混合物をワンピースボール材、糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、ソリッドゴルフボールのソリッドコア材、カバー材（2層以上のコア、カバーの場合は、少なくとも1層）として種々調整した後、これを公知の方法に従って製造することができる。

【0054】

本発明のゴルフボールは、本発明のゴルフボール用材料にてカバーが形成されたものである場合には、コアは糸巻きコア又はソリッドコアのいずれであってもよく、常法に従って製造し得る。ここで、ソリッドコアを得る場合には、例えば、シスー1, 4-ポリブタジエン100質量部に対し、アクリル酸、メタクリル酸などの α , β -モノエチレン不飽和カルボン酸又はその金属イオン中和物、ト

リメチロールプロパンメタクリレートなどの官能性モノマーなどの加硫剤（架橋剤）から選ばれる1種を単独又は2種以上を混合したものを10質量部以上60質量部以下、酸化亜鉛、硫酸バリウムなどの充填剤を5質量部以上30質量部以下、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物を0.5質量部以上5質量部以下、その他必要に応じて老化防止剤を0.1質量部以上1質量部以下配合し、このゴム組成物に対してプレス加硫（架橋）した後、140℃以上170℃以下で10分以上40分以下で加熱圧縮して球状に形成して得ることができる。

【0055】

また、糸巻きゴルフボールの糸巻きコアを製造する場合には、リキッド又はソリッドセンターを作成し、得られたセンターに対し糸ゴムを延伸状態で巻きつけることにより得ることができる。ここで、リキッドセンターは、上述したゴム組成物等にて中空球状のセンターバックを形成し、このバックの中に公知の方法に従って液体を封入して得ることができる。また、ソリッドセンターは、上記ソリッドコアの製造方法に従って製造することができる。上記糸ゴムも、常法により得られたものを使用でき、例えば、天然ゴム又はポリイソブレンなどの合成ゴムに老化防止剤、加硫促進剤、硫黄などの各種添加剤を配合したゴム組成物を加硫成形して形成したものを使用し得る。

【0056】

上記各種コアを使用して本発明のゴルフボールを得るには、本発明のゴルフボール用材料をカバー材として調製してカバーを形成すればよく、例えば、ボールの種類に応じて予め作製した単層又は2層以上の多層コアを配備した金型内に、本発明のゴルフボール用材料を加熱混合溶融し、射出成形する方法等を採用して形成することができる。ゴルフボールの製造は、優れた熱安定性、流動性、成形性が確保された状態で作業できるので有利で、しかも得られたゴルフボールは反発性が高い。

【0057】

ここで、カバーの形成方法は、上述した方法に限られるものではなく、例えば、本発明のカバー材により予め一対の半球状のハーフカップを成形し、このハーフカップでコアを包んで120～170℃、1～5分間、加圧成形する方法など

を採用し得る。

【0058】

本発明の材料で形成されるカバーの厚さは、特に制限されるものではないが、通常0.5mm以上、好ましくは0.9mm以上、より好ましくは1.1mm以上、上限として3mm以下、好ましくは2.5mm以下、より好ましくは2.3mm以下に形成することができる。本発明のカバーは、1層に限られず、2層以上の多層構造に形成してもよく、多層構造の場合には、本発明のカバー材を多層構造の内側カバーに用いても、最外層カバーに用いてもよいが、本発明においては、単層カバーの場合（ツーピースゴルフボール用）はそのカバー材として、また2層以上のカバーを具備してなるマルチピースゴルフボールの場合には、最外層カバー以外の内側カバーに好適に使用できる。特に、本発明のゴルフボール用材料で形成された内側カバーを有するゴルフボールは、最外層カバーがアイオノマー樹脂で形成されたものであることが推奨される。

【0059】

なお、本発明のゴルフボールには、表面に多数のディンプルが形成され、更にカバー上には下地処理、スタンプ、塗装等種々の処理を行うことができるが、本発明のカバー材にて形成されたカバーに対する表面処理は、作業性の観点から有利に行うことができる。

【0060】

本発明のゴルフボールは、本発明のゴルフボール用材料を上記したカバー材以外に使用したゴルフボールであってもよく、例えば、ワンピースゴルフボール材、コア材として用いられたゴルフボールであってもよく、公知の方法を採用して製造することができる。

【0061】

以上のようにして形成されるゴルフボールについて、上記カバー、ソリッド及びリキッドセンター、ソリッドコア及び糸巻きコア、ワンピースゴルフボールの直径、重量、硬度等は本発明の目的を達成し得る範囲で適宜調整することができ、特に制限されるものではない。

【0062】

本発明のゴルフボールは、競技用としてゴルフ規則に従うものとすることができ、直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

【発明の効果】

本発明のゴルフボール用材料は、熱安定性、流動性、成形性が良好で高性能のゴルフボールを得ることができる材料であり、本発明のゴルフボールは、上記ゴルフボール用材料の成形物を構成要素として具備してなるので、作業性よく製造され、優れた反発性が付与されたものである。

【0063】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0064】

〔実施例1～7、比較例1～7〕

シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とするコア材料を用いて、直径38.6mm、重量35.1g、100kg荷重負荷時の変形量3.1mmに調整したソリッドコアを得た。

【0065】

表1、2に示す組成のカバー材を230℃で混練型二軸押出機にてミキシングし、ペレット状のカバー材を得た後、上記ソリッドコアを配備した金型内に射出し、厚さ2.1mmのカバーを有する直径42.8mmのツーピースソリッドゴルフボールを製造した。

【0066】

〔実施例8、比較例8、9〕

シスー1、4-ポリブタジエンを主成分とするコア材料を用いて、直径36.4mm、重量30.9g、100kg荷重負荷時の変形量3.9mmに調整したソリッドコアを得た。

【0067】

実施例8については実施例1記載のカバー材、比較例8、9についてはそれぞれ比較例1、2に記載のカバー材を上記コア上に厚さ1.7mmに射出成形して

カバーを成形した後、表3に示す外側カバー材を射出成形し、直径42.8mmのスリーピースゴルフボールを製造した。

【0068】

各ゴルフボールについて、諸特性を下記の通り評価した。結果を表1~3に併記する。

ボール硬度

100kg荷重負荷時のボール変形量（mm）

初速度

ゴルフボール公認機関R&A(USGA)と同タイプの初速度計を使用し、R&A(USGA)ルールに従い、測定したときの初速度

カルボキシラートアニオン吸収ピーク相対吸光度

試料の赤外吸収測定には、透過法を用いた。 2900 cm^{-1} 付近に観測される炭化水素鎖に伴うピークの透過率が約90%になるように試料厚さを調整したサンプルの赤外吸収測定において、カルボニル伸縮振動吸収ピーク($1690\sim1710\text{ cm}^{-1}$)の吸光度を1とし、これに対するカルボキシラートアニオン伸縮振動吸収ピーク($1530\sim1630\text{ cm}^{-1}$)の割合を相対吸光度として算出した。

減量率

水分の影響を除くため、測定にはドライホッパーにて 50°C で24時間乾燥させたサンプルを用い、各サンプル約5mgについて、窒素雰囲気中（流量 100 ml/min ）で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 25°C から 300°C まで熱重量測定を行い、 25°C の重量に対する 250°C の重量の減量率を求めた。

メルトフローレート

JIS-K7210（試験温度 190°C 、試験荷重 21.18 N （ 2.16 kgf ））に従い測定したときのメルトフローレート

押出成形性

材料混練時に一般的に用いられるタイプの同方向回転噛合形二軸押出機（スクリュ径 32 mm 、主電動機出力 7.5 kW ）により 200°C で各カバー材を混練した時の成形性について下記基準で評価した。

○：成形可能

×：過負荷により成形不可能

【0069】

なお、表中に記載した主な商品名、材料は以下の通りである。

ニュクレル1560：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸共重合体、酸含量15質量%

ハイミラン1605：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸共重合体ナトリウムイオン中和物、酸含量15質量%，

ハイミラン1706：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸共重合体の亜鉛イオン中和物、酸含量15質量%，

ニュクレルAN4318：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、酸含量8質量%、エステル含量17質量%

サーリン8320：米国デュポン社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体のナトリウムイオン中和物

サーリン9320：米国デュポン社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体の亜鉛イオン中和物

ハイミラン1856：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体のナトリウムイオン中和物

ハイミラン1855：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体の亜鉛イオン中和物

サーリン6320：米国デュポン社製エチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体のマグネシウムイオン中和物

ハイミラン1601：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸共重合体のナトリウムイオン中和物

ハイミラン1557：三井・デュポンポリケミカル社製エチレンーメタクリル酸共重合体の亜鉛イオン中和物

ベヘニン酸：日本油脂社製、商品名「NAA-222S」

水酸化カルシウム：白石工業社製、商品名「CLS-B」

【0070】

【表1】

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
配合 (質量部)	成分(a)	ニュクレル1560						20.0	
		ハイミラン1605					10.0		
		ハイミラン1706					10.0		
	成分(b)	ニュクレルAN4318				20.0			
		サーリン8320	50.0		40.0	40.0	40.0	40.0	50.0
		サーリン9320	50.0		40.0	40.0	40.0	40.0	50.0
		ハイミラン1856		50.0					
		ハイミラン1855		50.0					
		サーリン6320			20.0				
	成分(c)	ベヘニン酸	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
		ステアリン酸カルシウム							20.0
	成分(d)	水酸化カルシウム	2.5	2.5	2.5	3.0	3.0	3.5	0.5
		二酸化チタン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹脂 物性	押出成形性			○	○	○	○	○	○
	メルトフローレート(dg/min)			2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	1.8
	減量率(%)			0.7	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6
	カルボキシラートアニオン吸収ピーク相対吸光度			1.8	1.9	1.8	1.9	2.0	1.9
	カバー硬度(ショアD硬度)			50	56	50	50	53	53
	比重			0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
ポール 物性	重量(g)			45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2
	硬度(mm)			2.82	2.76	2.82	2.82	2.80	2.79
	初速度(m/s)			77.2	77.6	77.2	77.1	77.5	77.4

【0071】

【表2】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
配合 (質量部)	成分(a)	ニュクレル1560							
		ハイミラン1605				10.0	10.0	10.0	50.0
		ハイミラン1706				10.0	10.0	10.0	
	成分(b)	ニュクレルAN4318							
		サーリン8320	50.0	50.0	50.0	40.0	40.0	40.0	
		サーリン9320	50.0	50.0	50.0	40.0	40.0	40.0	50.0
		ハイミラン1856							
		ハイミラン1855							
		サーリン6320							
	成分(c)	ペヘニン酸							
		ステアリン酸カルシウム		20.0			20.0		
	成分(d)	水酸化カルシウム			2.5			3.0	
		二酸化チタン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹脂 物性	押出成形性			○	○	×	○	○	×
	メルトフローレート(dg/min)			1.0	1.3	—	1.2	1.5	—
	減量率(%)			0.5	2.8	—	0.5	2.8	—
	カルボキシラートアニオン吸収ピーク相対吸光度			1.1	1.7	—	1.0	1.6	—
	カバー硬度(ショアD硬度)			45	48	—	50	53	—
	比重			0.97	0.97	—	0.97	0.97	—
ポール 物性	重量(g)			45.2	45.2	—	45.2	45.2	—
	硬度(mm)			2.87	2.84	—	2.83	2.79	—
	初速度(m/s)			76.6	76.8	—	76.9	77.0	—

【0072】

【表3】

			実施例	比較例		
内側カバー	配合(質量部)	成分(b)		8	9	
		サーリン8320	50.0	50.0	50.0	
		サーリン9320	50.0	50.0	50.0	
		成分(c)	ベヘニン酸	20.0		
			ステアリン酸カルシウム		20.0	
		成分(d)	水酸化カルシウム	2.5		
外側カバー	配合(質量部)	二酸化チタン		2.0	2.0	
		ハイミラン1601		50.0	50.0	
		ハイミラン1557		50.0	50.0	
		二酸化チタン		2.0	2.0	
		カバー硬度(ショアD硬度)		60	60	
ポール物性			比重	0.97	0.97	
			重量(g)	45.2	45.2	
			硬度(mm)	2.85	2.89	
			初速度(m/s)	76.7	76.2	
					76.5	

【0073】

実施例1～7のカバー材は、比較例1，4，7のアイオノマー樹脂ブレンドカバー材と比較して反発性が優れ、比較例2，5の金属せっけん変性カバー材と比較して反発性、熱安定性が優れ、比較例3，6の高中和アイオノマー樹脂カバー材と比較して成形性が優れるものであった。

中間層に実施例1のカバー材を用いた実施例8のスリーピースソリッドゴルフボールは、中間層に比較例1，2のカバー材を用いて作成した比較例8，9のスリーピースソリッドゴルフボールと比較して反発性が優れていた。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (a) オレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸2元ランダム共重合体の金属イオン中和物と、(b) オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体及び／又はオレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステル3元ランダム共重合体の金属イオン中和物との配合比が0:100~30:70になるように配合したベース樹脂100質量部に対して、(c) 分子量が280~1500の脂肪酸及び／又はその誘導体5~80質量部と、(d) 上記ベース樹脂及び(c) 成分中の未中和の酸基を中和できる塩基性無機金属化合物0.1~10質量部とを必須成分として配合してなる混合物であることを特徴とするゴルフボール用材料を提供する。

【効果】 本発明のゴルフボール用材料は、熱安定性、流動性、成形性が良好で高性能のゴルフボールを得ることができる材料であり、本発明のゴルフボールは、上記ゴルフボール用材料の成形物を構成要素として具備してなるので、作業性よく製造され、優れた反発性が付与されたものである。

【選択図】 なし

特2000-379247

出願人履歴情報

識別番号 [592014104]

1. 変更年月日 1997年 4月11日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区南大井6丁目22番7号

氏 名 ブリヂストンスポーツ株式会社